



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 417 583 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90116823.7**

61 Int. Cl.⁵: **C04B 28/16, C04B 38/02,**
//(C04B28/26,18:08)

22 Anmeldetag: **01.09.90**

30 Priorität: **12.09.89 DE 3930502**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.03.91 Patentblatt 91/12

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **HÜLS TROISDORF**
AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 11 65
W-5210 Troisdorf(DE)

72 Erfinder: **Engels, Hans Werner**
Am Bergeracker 12
W-5210 Troisdorf(DE)
Erfinder: **Neuschäffer, Karlheinz, Dr.**
Böttnerstrasse 6
W-5653 Leichlingen(DE)

54 **Anorganische Formmasse.**

57 Es werden Formkörper aus einer schnellhärtenden anorganischen, wasserhaltigen Formmasse vorgeschlagen, die aus feinteiligem Elektrofilterstaub von Braunkohle-Feuerungen durch Reaktion mit einer alkalischen Alkalisilikatlösung sowie Füllstoffen gebildet werden. Durch Zusatz von Schäummitteln in die Formmasse entstehen Schaumkörper.

EP 0 417 583 A2

ANORGANISCHE FORMMASSE

Die Erfindung betrifft eine Formmasse - bzw. die aus mehreren Teilen bestehende Zusammenstellung der Komponenten - zur Herstellung eines Formkörpers

- mit einer anorganischen, steinbildenden Komponente und

- mit einer Alkalisilikatlösung mit 1,2 - 2,5 Mol SiO_2 je Mol K_2O und/oder Na_2O als Härter,

5 sowie einen daraus hergestellten Formkörper.

Es sind bereits einige Formmassen dieser Art bekannt, die eine aktive, steinbildende Komponente enthalten, die in wäßrigem Reaktionsmedium mit einer Alkalisilikatlösung bei relativ geringen Temperaturen in exothermer Reaktion aushärtet. Im Gegensatz zu Formmassen auf Zementbasis wird dabei das Wasser nicht chemisch gebunden, sondern es verdampft nach der Reaktion durch die Wärme der exothermen

10 Reaktion bzw. kann durch Erhitzen des Formkörpers ausgetrieben werden.

Aus der EP-B1-0 148 280 (= US-A-4,533,393) ist als aktive, steinbildende Komponente ein Oxidgemisch mit Gehalten von amorphem SiO_2 und Aluminiumoxid, das als Ofenfilterstaub bei der Korund- oder Mullitherstellung anfällt, sowie ungelöstes SiO_2 aus einer amorphen, dispers-pulverförmigen Kieselsäure bekannt.

15 Die EP-A2-0 199 941 (= US-A-4,681,631) beschreibt die Verwendung von glasartig amorpher Elektrofilterasche aus Hochtemperatur-Steinkohlekraftwerken sowie von kalziniertern, fein gemahlenem Bauxit als reaktionsfähigem Feststoff.

Die bisher bekannten gattungsgemäßen Formmassen weisen je nach ihrer Zusammensetzung sehr unterschiedliche Aktivitäten auf, die zu entsprechend unterschiedlichen Reaktionszeiten führen. Die Reaktionszeit ist dabei stark temperaturabhängig, so daß die Formmassen je nach der erzeugten Reaktionswärme mehr oder weniger schnell aushärten. Es besteht dabei insbesondere ein Bedürfnis nach besonders schnell reagierenden aktiven steinbildenden Komponenten, die ggf. in Abmischungen mit anderen träger reagierenden steinbildenden Feststoffen zu überlegenen Formmassen führen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine gattungsgemäße Formmasse - bzw. eine Zusammenstellung der Komponenten - zur Verfügung zu stellen, die in kürzerer Zeit aushärtet als die bekannten Formmassen.

Die Erfindung löst diese Aufgabe durch den Einsatz von feinteiligem Elektrofilterstaub aus Braunkohlekraftwerken.

Unter "Zusammenstellung" im Sinne der Erfindung wird die Summe 1 der noch nicht (vollständig) vermischten Komponenten der Formmasse verstanden.

30 Als Elektrofilterstaub wird der in Filteranlagen in modernen Braunkohlekraftwerken hinter der Feuerung als feinteiliger Staub abgeschiedene Anteil der festen Verbrennungsprodukte verstanden.

Während bei Steinkohle-Kraftwerken die Filterstäube erst bei Verbrennungstemperaturen oberhalb von ca. 1600 °C als reaktive, steinbildende Komponenten verwendet werden können, sind die erfindungsgemäßen Braunkohlekraftwerks-Filteraschen trotz der sehr viel geringeren Verbrennungstemperaturen mit Alkalisilikatlösungen reaktiv.

35 Zum Vergleich der Reaktivität verschiedener steinbildender Feststoffe wird eine definierte Menge der zu prüfenden steinbildenden Komponente mit einem Füllstoff und einer Alkalisilikatlösung zu einer Suspension angemischt und in eine Form gefüllt, wobei Art und Menge des Füllstoffs und der Alkalisilikatlösung identisch bleiben.

40 Anschließend wird die zur Erreichung einer definierten Härte (Eindringtiefe eines Prüfkörpers) notwendige Härungszeit gemessen. Überraschend hat sich herausgestellt, daß der erfindungsgemäße Braunkohlekraftwerks-Filterstaub die höchste Reaktivität (kürzeste Aushärtezeit) aller bislang bekannten steinbildenden Komponenten aufweist.

Die hohe Reaktivität und die sehr hohe Härungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Formmasse ist überraschend: feinkörnige Stäube auf mineralischer Basis reagieren nämlich, bis auf die wenigen genannten Ausnahmen, nicht mit Alkalisilikatlösungen. Der Elektrofilterstaub aus Braunkohlekraftwerken unterscheidet sich zudem in seiner Zusammensetzung wesentlich von den wenigen bisher bekannten reaktionsfähigen Feststoffen bzgl. des formalen analytischen Oxidgehalts. Der auf Oxide berechnete Stoffgehalt liegt bei dem erfindungsgemäßen Filterstaub bei 25 bis 35 Gew.-% CaO , 8 bis 12 Gew.-% MgO , 3 bis 6 Gew.-% Al_2O_3 , 20 bis 25 Gew.-% SiO_2 , 8 bis 10 Gew.-% Eisenoxide und Sulfat, offenbar als wasserfreies CaSO_4 . Diese Berechnung als Oxide sagt dabei nichts über die tatsächlich vorhandenen Verbindungen, welche sich bei amorphen Stäuben auch mit modernsten Mitteln nicht feststellen lassen.

Der bevorzugte Anteil des an der Reaktion beteiligten Elektrofilterstaubs beträgt 0,4 bis 3,0 Gew.-% je Gew.-Teil Alkalisilikatlösung.

Es ist möglich, den Elektrofilterstaub aus Braunkohlekraftwerken teilweise, besonders zu einem Anteil

bis zu 60 Gew.-%, durch einen der genannten und bereits bekannten reaktionsfähigen Feststoffe zu ersetzen.

Es ist jedoch auch möglich, den erfindungsgemäßen Braunkohlekraftwerks-Filterstaub in nur geringen Anteilen den bekannten steinbildenden Komponenten beizumischen, um die Reaktivität der damit hergestellten Formmassen zu erhöhen und die für die Aushärtung benötigte Zeit zu verringern.

Bevorzugt wird als steinbildende Komponente ein Gemisch aus feinteiligem Elektrofilterstaub aus Braunkohlekraftwerken und einem oder mehreren reaktiven Feststoffen aus der Gruppe

I feinteiliges Oxidgemisch mit Gehalten von amorphem Siliziumdioxid und Aluminium, gewonnen als Filterstaub aus der Korund- oder Mullitherstellung,

II glasartige, amorphe Elektrofilterasche aus Hochtemperatur-Steinkohlekraftwerken,

III gemahlener kalzinierter Bauxit,

IV ungelöstes, amorphes SiO_2 , insbesondere aus einer amorphen, dispers-pulverförmigen, entwässerten oder wasserhaltigen Kieselsäure oder aus Hochtemperaturprozessen (Silica Fume),

V Metakaolin eingesetzt, wobei der Anteil an Braunkohlekraftwerks-Filterstaub bevorzugt 5-20 Gew.-% beträgt.

In der Alkalisilikatlösung sind bevorzugt 1,3 bis 2,2 Mol SiO_2 je Mol K_2O bzw. Na_2O enthalten. In Alkalisilikatlösungen ist K_2O gegenüber Na_2O bevorzugt. Die Alkalisilikatlösungen sollen Alkali im Überschuß enthalten ("alkalische Alkalisilikatlösung"). Sehr bevorzugt werden solche Alkalisilikatlösungen durch Auflösen von amorpher, dispers-pulverförmiger, wasserhaltiger Kieselsäure, der sogenannten gefällten Kieselsäure, erhalten. Dabei wird bevorzugt eine Lösung der Alkalihydroxide oder festes Alkalihydroxid unter Zusatz von Wasser mit der gefällten Kieselsäure zur Reaktion gebracht. Anstelle der gefällten Kieselsäure kann auch amorphes SiO_2 aus Hochtemperaturprozessen (Silica Fume) verwendet werden.

Zur Herstellung der Formmasse werden die Komponenten gemischt. Dann werden geeignete Formen mit der Formmasse gefüllt, wobei im Regelfall nach sehr kurzer Zeit eine Verfestigung eintritt, die eine Entformung erlaubt. Die Aushärtung der Formmasse erfolgt in exothermer Reaktion. Zum Starten der Härtingsreaktion kann die Formmasse kurzzeitig erwärmt werden, wobei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C bevorzugt und überraschend ausreichend sind. Die Härtingszeit ist vergleichsweise kurz und liegt zwischen 20 und 60 Minuten. Eine anschließende Temperaturbehandlung z.B. bis 500 °C ist möglich.

Die Alkalisilikatlösungen haben im allgemeinen einen Wassergehalt von 28 bis 55 Gew.-%, der bei den nicht bevorzugten Natron-Wasserglaslösungen auch bis zu 60 Gew.% sein kann, wobei die wasserärmeren Lösungen bevorzugt sind. In den Formmassen kann der Wassergehalt vor der Härtung 20 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die aktiven steinbildenden Bestandteile und ohne Berücksichtigung der Füllstoffe, betragen, wobei Wassergehalte von 26 bis 58 Gew.-% bevorzugt sind.

Füllstoffe können in Mengen bis zu beispielsweise 1.000 g, vorzugsweise bis zu 400 g und insbesondere 100 g je 100 g des aktiv härtenden Feststoffs in der Formmasse enthalten sein.

Die Art der Füllstoffe ist sehr vielfältig, wobei einfach zugängliche, anorganische Stoffe in gemahlener oder verteilter Form bevorzugt werden, beispielsweise Gesteinsmehle, Basalte, Tone, Feldspäte, Glimmer-Mehl, Glas-Mehl, Quarzsand oder Quarz-Mehl, Bauxit-Mehl, Tonerdehydrat und Abfälle der Tonerde-, Bauxit- oder Korund-Industrie, Aschen, Schlacken sowie mineralische Fasermaterialien. Weiterhin können organische Fasermaterialien, beispielsweise Cellulose-Fasern oder synthetische Fasern, als verstärkende Füllstoffe anwesend sein. Als Füllstoff ist von besonderem Wert Flugasche aus Steinkohle-Kraftwerken, die Kesseltemperaturen unter 1.600 °C haben. Solche Flugasche ist nicht reaktionsfähig oder steinbildend, jedoch wegen der Feinteiligkeit gut einmischbar.

Eine Einfärbung, insbesondere durch Pigmentfarben, ist möglich.

Bei ungefüllten Formkörpern ist durch die rasche Härtung eine Rißbildung möglich. Sie kann vermieden werden durch Faserzusätze, Zusätze von z.B. Glimmer als Füllstoff sowie ggf. durch hohe Füllstoffmengen oder Anteile von solchen reaktionsfähigen Feststoffen, die weniger rasch erhärten. Auch die Herstellung von Formkörpern großer Dimensionen und großflächiger flacher Formkörper, die beispielsweise als Platten für die Verkleidung von Wänden o. dgl. dienen, ist dann möglich.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Formmassen bzw. Formkörper liegt darin, daß Formkörper erhalten werden, die vielfach keramische Formkörper ersetzen können, jedoch auf energiesparende Weise hergestellt werden, da ein Brennvorgang wie bei keramischen Materialien überflüssig ist.

Schaumkörper können mit dieser Elektrofilterasche aus Braunkohlekraftwerken durch Zugabe eines sich in der alkalischen Silikatlösung unter Gasbildung zersetzenden Treibmittels wie z.B. Wasserstoffperoxid oder dieses abgebende Verbindungen, z.B. Na-Persulfat, Na-Percarbonat, Na-Perborat oder Metallpulver, wie Aluminium bzw. Silizium, ohne Wärmezufuhr von außen in kurzer Schäum- und Härtezeit hergestellt werden, wobei durch die Mengenverhältnisse und die Wahl geeigneter Füllstoffe sowie gegebenenfalls durch Faserzusatz die Eigenschaften variiert werden können. Bei Schaumkörpern ist die sehr kurze

Härtungszeit besonders gut erkennbar. Geeignete Schäummittel und ggf. Reaktionsbeschleuniger sind z. B. aus der WO 89/05783 bekannt.

5 Beispiele:

Die in der Tabelle genannten Bestandteile werden zu einer gleichmäßigen Suspension verrührt.

Bei den Beispielen 1 und 2 erfolgt dann die Zugabe der Wasserstoffperoxidlösung als Treibmittel und sofortige Einfüllung in die Form. Bei den Schaumkörpern ist die Härtezeit etwa gleich der Schäumzeit.

10 Aus der Tabelle ergibt sich, daß die für die Aushärtung erforderliche Zeit nahezu unabhängig von der Umgebungstemperatur ist, soweit erfindungsgemäß zumindest anteilig Braunkohlekraftwerks-Filterstaub eingesetzt wird.

Tabelle

Beispiel	Einheit	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Elektrofilterasche aus Braunkohle-Kraftwerken	g	170	84	100	100	100	25	25	25	10
20 zweiter reaktiver Feststoff	g	-	84 ^{xx}	-	-	-	30 ^{xx}	30 ^{xxx}	30 ^{xxxx}	40 ^{xxx}
Füllstoff Glimmer	g	40	37	-	-	5	-	-	-	10
25 Füllstoff Talkum	g	60	55	-	-	-	-	-	-	-
Füllstoff Zirkonsand bzw. Quarzsand	g	-	-	-	65	65	50	50	50	50
Füllstoff a)	g	-	-	-	65	-	50	50	50	50
30 Alkalisilikatlösung	g	200	210	100	90	65	50	50	50	50
Molverhältnis SiO ₂ : Me ₂ O ^x		1.4:1	1.5:1	2.4:1	1.8:1	1.8:1	1.8:1	1.8:1	1.8:1	1.8:1
35 Treibmittel H ₂ O ₂ 10 Gew.-%ig	g	40	50	-	-	-	-	-	-	-
Härtezeit b) bei 20 °C*	min	10	10	120	-	-	60	60	60	60
Härtezeit bei 85 °C*	min	-	-	30	60	60	60	60	60	60
40 - alle Beispiele mit 2 Gew.-% Faserzusatz -										

^x In den Beispielen 1 und 2: Me₂O = Na₂O und K₂O 1 : 1 ; in den Beispielen 3ff: MeO₂ = K₂O)

^{xx} Ofenfilterstaub aus der Korundherstellung

^{xxx} kalzinierter Bauxit

^{xxxx} Elektrofilterstaub aus Steinkohle-Kraftwerken

45 * Umgebungstemperatur

a) nicht reaktiver Filterstaub aus Niedertemperatur-Steinkohle-Feuerungen

b) Härtezeit gleich Schäumzeit (in den Beispielen 1 und 2)

Ansprüche

55 1. Formmasse oder aus mehreren Teilen bestehende Zusammenstellung der Komponenten zur Herstellung eines Formkörpers,

- mit einer anorganischen, steinbildenden Komponente,

- mit einer Alkalisilikatlösung mit 1,2 - 2,5 Mol SiO₂ je Mol K₂O und/oder Na₂O als Härter,

dadurch gekennzeichnet, daß die steinbildende Komponente wenigstens teilweise aus feinteiligem Elek-

trofilterstaub aus Braunkohlekraftwerken besteht.

2. Formmasse oder Zusammenstellung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der feinteilige Elektrofilterstaub einen Gehalt an Ca, Mg, Al, Si und Fe - berechnet als Gehalt der Metalloxide - von

- 25-35 Gew.-Teilen CaO,
- 5 - 8-12 Gew.-Teilen MgO,
- 3- 6 Gew.-Teilen Al₂O₃,
- 20-25 Gew.-Teilen SiO₂,
- 8-10 Gew.-Teilen Eisenoxide,

aufweist.

10 3. Formmasse oder Zusammenstellung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als steinbildende Komponente ein Gemisch aus feinteiligem Elektrofilterstaub aus Braunkohlekraftwerken und einem oder mehreren der reaktiven Feststoffen aus der Gruppe

I feinteiliges Oxidgemisch mit Gehalten von amorphem Siliziumdioxid und Aluminiumoxid, gewonnen als Filterstaub aus der Korund- oder Mullitherstellung,

15 II glasartige, amorphe Elektrofilterasche aus Hochtemperatur-Steinkohlekraftwerken,
III gemahlener kalzinierter Bauxit,

IV ungelöstes, amorphes SiO₂, insbesondere aus einer amorphen, dispers-pulverförmigen, entwässerten oder wasserhaltigen Kieselsäure oder aus Hochtemperaturprozessen (Silica Fume),

V Metakaolin,

20 eingesetzt wird

4. Formmasse oder Zusammenstellung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet durch** einen Füllstoffgehalt von 5 bis 100 Gew.-Tle. je 100 Gew.-Teile der steinbildenden Komponente.

5. Formmasse oder Zusammenstellung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß 0,4 - 3,0 Gew.-Tle. der steinbildenden Komponente je Gew.-Teil der Alkalisilikatlösung enthalten sind.

25 6. Formmasse oder Zusammenstellung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Formmasse oder Zusammenstellung ein Schäummittel enthält.

7. Formkörper, hergestellt durch Gießen einer Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in eine Form und Aushärten bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C - 100 °C.

8. Verwendung von feinteiligem Elektrofilterstaub aus Braunkohlekraftwerken als aktive, steinbildende
30 Komponente in einer Alkalisilikatlösung enthaltenden Formmasse.

35

40

45

50

55